

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 63/00		7306-4H		
23/00		L 7306-4H		
		M 7306-4H		
C 0 9 D 11/02	PTF			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全11頁)

(21) 出願番号 特願平6-67415

(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 1 1 7 2 3 . 6

(32) 優先日 1993年4月8日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 P 4 3 2 6 8 8 9 . 7

(32) 優先日 1993年8月11日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーボッシュェーストラーセ
38

(72) 発明者 フリードリヒ クロス

ドイツ連邦共和国 フランケンタール エ
ルンストールルートヴィヒキルヒナー
シュトラーセ 14

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

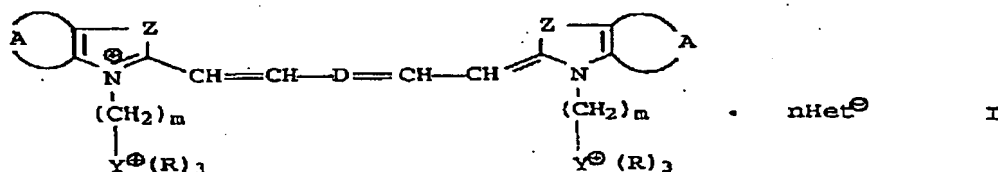
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーキ化された3価または4価カチオンのポリメチン染料

(57) 【要約】

【化1】

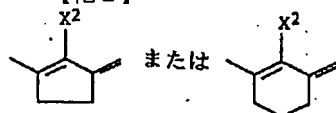
【構成】 一般式 I



[A ; ヘテロ環に環付加したベンゼン核またはナフタレ
ン核、Y ; 窒素またはリン、R ; C₁~C₁₈-アルキ
ル、フェニル基またはC₅~C₇-シクロアルキル基、

Z ; -NR¹- ; -O- ; -S- ; -C(CH₃)₂-ま
たは-CH=CH-

【化2】

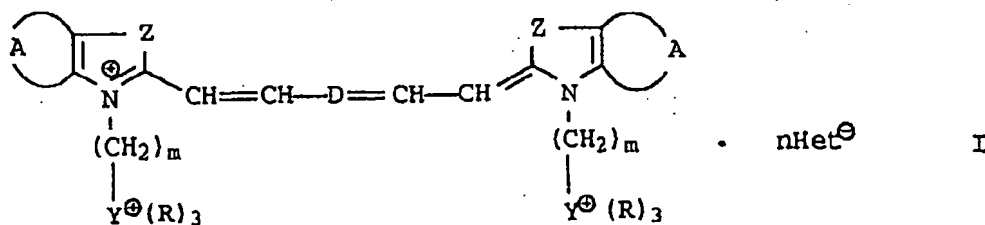
D ; -CX¹= ; -CH=CX¹-CH= ;

He t- ; ヘテロポリ酸の当量、m ; 1~10、n ; 3
また4】で示される、レーキ化された3価または4価カ
チオンのポリメチン染料。

【効果】 このポリメチン染料は、赤外領域に吸収を有
しかつ高い耐光堅牢度を有するので、とくに印刷インキ
およびインキの有用な着色料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式I

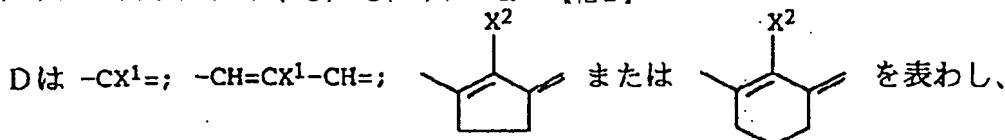


【式中Aは3個まで次の置換基：炭素鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されているもよいC₁～C₁₂-アルキル基、C₁～C₁₂-アルコキシ、フェニル、フェノキシ、フェニルチオ、シアノ、アミノ、モノー（C₁～C₁₂-アルキル）-アミノ、ジ-（C₁～C₁₂-アルキル）-アミノ、ヒドロキシまたはハロゲン、を有しているもよいヘテロ環に環付加したベンゼン核またはナフタレン核を表わし、Yは窒素またはリンを表わし、Rは同じかまたは異なる次の基：C鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されているもよくかつ3個まで次の置換基：カルボキシ、C₁～C₄-アルカノイル、C₁～C₄-アルコキシカルボニル、C₁～C₄-アル

【化1】

カノイルアミノ、C₁～C₄-アルコキシカルボニルアミノ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、アミノ、シアノ、ヒドロキシまたはハロゲンを有しているもよいC₁～C₁₈-アルキル基；それぞれ3個まで次の置換基：C₁～C₄-アルキル、C₁～C₄-アルコキシまたはハロゲンを有しているもよいフェニル基またはC₅～C₇-シクロアルキル基を表わし；Zは-NR¹-；-O-；-S-；-C(CH₃)₂-または-CH=CH-（ここでR¹は定義によるアルキル基、フェニル基またはC₅～C₇-シクロアルキル基Rのいずれかを表わす）を表わし；

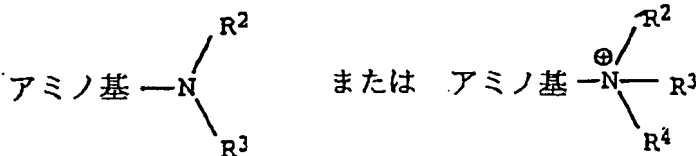
【化2】



ここでX¹は水素、塩素、臭素またはC₁～C₆-アルキルを表わし；X²はクロル、シアノ、C₁～C₁₂-アルコキシまたはC₁～C₁₂-アルキルチオ；それぞれ5個までの次の置換基：アミノ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、イソシアナト、イソチオシアナト、ヒドロキシ、カルボキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、C₁～C₁₂-アルキル、C₂～C₁₂-アルケニル、C₁～C₁₂-アルコキシ、C₁～C₁₂-アルカノイル、C₁～C₁₂-アルカノイルオキシ、C₁～C₁₂-アルコキシカルボ

ニル、C₁～C₁₂-アルコキシカルボニルオキシ、モノー（C₁～C₁₂-アルキル）アミノおよびまたはジ-（C₁～C₁₂-アルキル）アミノ（ここでアルキル基のC鎖はエーテル官能基中の酸素原子によって中断されているもよくかつ上記アミノ基のアルキル基はヒドロキシによって置換されているもよい）を有しているもよいアリールオキシまたはアリールチオ；

【化3】



（ここでR²、R³およびR⁴は互いに独立に、そのC鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されているもよいC₁～C₁₂-アルキルまたはアリールを表わし、基の1つはそれぞれ水素であってもよくかつR²およびR³は、窒素原子ならびに場合により別のヘテロ原子を含有する5員または6員環の形成下に互いに結合されているもよい）を表わし；Het⁻はヘテロポリ酸アニオンの当量を表わし；mは1～10であり；nは3または

4である]で示される新規レーキ化された3価または4価カチオンのポリメチン染料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーキ化された3価または4価カチオンのポリメチン染料に関する。さらに、本発明は塗料、印刷インキ、インキおよびプラスチックを着色するためにこのレーキ化されたポリメチン染料の

使用、ならびにこの顔料を含有する印刷インキおよびインキに関する。

【0002】

【従来の技術】最近の通信技術機器を用いると、情報を確実かつ迅速に把握することが次第に重要視される。この場合、印刷された、デジタルまたはアナログで存在する情報を自動的にデジタルで読取ることがとくに重要になっている。たとえば、適当な光源および検出器で走査し、読むことのできる印刷されたバーコードが挙げられる。

【0003】この点では、赤外領域に吸収を有し、可視領域に弱い吸収を示さないしは吸収を示さない着色料がとくに重要である。この着色料の別の使用可能性は、包装印刷のほか一般的に殊に有価証券印刷である。これは、有価証券、株券、あらゆる種類の秘密印刷物、さらには識別カード、鉄道および航空機のチケット、宝くじ、ラベルの安全標識およびあらゆる種類の認可証を包含するような分野である。

【0004】この目的に使用される着色料は、適用により一連の異なる要求を満足しなければならない。たいて

い、高い耐光堅牢度ならびに狭幅のIR吸収および可視領域における良好な透明度が必須である。

【0005】赤外領域に吸収を有する着色料は、たとえばポリメチン染料である。しかし、その耐光堅牢度はたいてい、上記の使用目的には十分でない。実際に、ポリメチンの耐光堅牢度をヘテロポリ酸でレーキ化することによって高めることができることは公知である[米国特許(US-A)第2140248号]が、IR領域に吸収を有するポリメチレンをレーキ化する場合、赤外領域に吸収を示さないかまたは非常に僅かな吸収しか示さない、極めて色の薄い顔料粉末が得られる。

【0006】

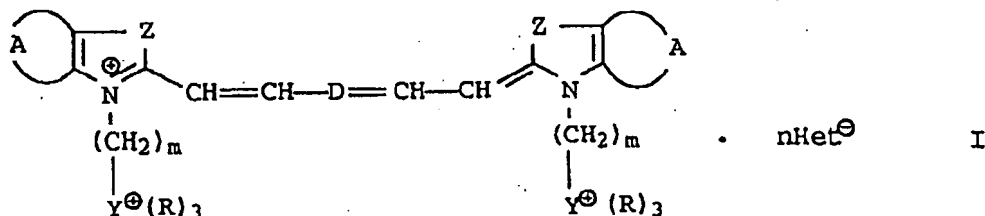
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、上記の要求が考慮されかつ総じて良好な使用特性によりすぐれている着色料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】それにより、一般式I

【0008】

【化4】

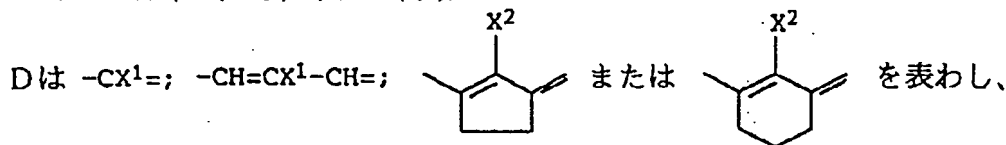


【0009】【式中Aは3個まで次の置換基：炭素鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよいC₁~C₁₂-アルキル基、C₁~C₁₂-アルコキシ、フェニル、フェノキシ、フェニルチオ、シアノ、アミノ、モノー(C₁~C₁₂-アルキル)-アミノ、ジー(C₁~C₁₂-アルキル)-アミノ、ヒドロキシまたはハロゲン、を有していてもよいヘテロ環に環付加したベンゼン核またはナフタレン核を表わし、Yは窒素またはリンを表わし、Rは同じかまたは異なる次の基：C鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよくかつ3個まで次の置換基：カルボキシ、C₁~C₄-アルカノイル、C₁~C₄-アルコキシカルボニル、C₁~C₄-アルカノイルアミノ、C₁~C₄-アルコキシカル

ルボニルアミノ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、アミノ、シアノ、ヒドロキシまたはハロゲンを有していてもよいC₁~C₁₈-アルキル基；それぞれ3個まで次の置換基：C₁~C₄-アルキリ、C₁~C₄-アルコキシまたはハロゲンを有していてもよいフェニル基またはC₅~C₇-シクロアルキル基を表わし；Zは-NR¹-；-O-；-S-；-C(CH₃)₂-または-CH=CH-（ここでR¹は定義によるアルキル基、フェニル基またはC₅~C₇-シクロアルキル基Rのいずれかを表わす）を表わし；

【0010】

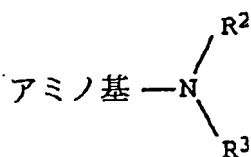
【化5】



【0011】ここでX¹は水素、塩素、臭素またはC₁~C₆-アルキルを表わし；X²はクロル、シアノ、C₁~C₁₂-アルコキシまたはC₁~C₁₂-アルキルチオ；それぞれ5個までの次の置換基：アミノ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、イソシアナト、イソチオシアナト、ヒドロキシ、カルボキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイ

ルオキシ、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₁~C₁₂-アルケニル、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₁~C₁₂-アルカノイル、C₁~C₁₂-アルカノイルオキシ、C₁~C₁₂-アルコキシカルボニル、C₁~C₁₂-アルコキシカルボニルオキシ、モノー(C₁~C₁₂-アルキル)アミノおよび/またはジー(C₁~C₁₂-アルキル)アミノ（ここで

アルキル基のC鎖はエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよくかつアミノ基のアルキル基はヒドロキシによって置換されていてもよい)を有していて



【0013】(ここでR², R³およびR⁴は互いに独立に、そのC鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよいC₁~C₁₂-アルキルまたはアリールを表わし、基の1つはそれぞれ水素であってもよくかつR²およびR³は、窒素原子ならびに場合により別のヘテロ原子を含有する5員又は6員環の形成下に互いに結合されていてもよい)を表わし; Het-はヘテロポリ酸アニオンの当量を表わし; mは1~10であり; nは3または4である]で示される新規レーキ化された3価または4価カチオンのポリメチン染料が見出された。

【0014】さらに、化合物Iを含有する印刷インキおよびインキが見出された。

【0015】本発明の望ましい実施形は請求項2以降から認められる。

【0016】基Aは、環付加されたナフタレン核の基、とくに環付加されたベンゼン核の基に一致し、その際それぞれ非置換の基および塩素原子によって置換された基が望ましい。

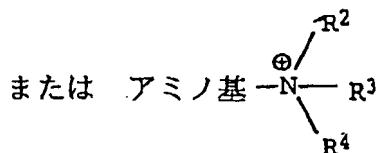
【0017】置換された基Aの場合、置換基として次のものが挙げられる:

—C₁~C₁₂-アルキル基、たとえばヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ならびにこの種の枝分れ基、なかんずくC₁~C₆-アルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、ヘキシルおよび2-メチルペンチル; —C鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断されているC₁~C₁₂-アルキル基、たとえば2-メトキシ-, 2-エトキシ-, 2-プロポキシ-, 2-イソプロポキシ-および2-ブトキシエチル、2-および3-メトキシプロピル、2-および3-エトキシプロピル、2-および4-エトキシブチル、2-および4-イソプロポキシブチル、5-エトキシペンチル、6-メトキシヘキシル、4-オキサ-6-エチルデシル、3, 6-ジオキサヘプチル、3, 6-ジオキサオクチル、3, 6-ジオキサデシル、3, 6, 9-トリオキサデシルおよび3, 6, 9-トリオキサウンデシル; —C₁~C₁₂-アルコキシ基、たとえばヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニ

もよいアリールオキシまたはアリールチオ;

【0012】

【化6】



10

ルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、なかんずくC₁~C₆-アルコキシ基、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシおよびヘキシルオキシ; —モノ-およびジ- (C₁~C₁₂-アルキル) アミノ基、たとえばペンチル-, ヘキシル-, ヘプチル-および2-エチルヘキシルアミノならびにジペンチル-およびジヘキシルアミノ、なかんずくモノ-およびジ- (C₁~C₄-アルキル) アミノ基、たとえばメチル-, エチル-, プロピル-, イソプロピル-およびブチルアミノ、ならびにジメチル-, メチルエチル-, ジエチル-およびジイソプロピルアミノ; —フエノキシ、フエニルチオ、なかんずくフエニル; —シアノ、ヒドロキシ、アミノ、ハロゲン、たとえばフルオロ、なかんずくブロム、殊にクロル。

【0018】Yは、リン、とくに窒素を表わす。

【0019】基Rは同じかまたは異っていてもよいが、基Rは同じであるのが望ましい。

30

【0020】基RがC₁~C₁₈-アルキル基である場合、上記に基Aの置換基として記載したC₁~C₁₂-アルキル基および-オキサアルキル基が望ましく、その際4個までのC原子を有するものがとくに望ましく、メチルおよびエチルが殊に望ましい。

【0021】さらに、基Rとしてはたとえば次のアルキル基が適当である: トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘネエイコシルおよびドコシルならびにこの種の枝分れ基。

40

【0022】アルキル基のC鎖がエーテル官能基中の酸素原子によって中断される場合、連鎖構成員の数はこの酸素原子の数だけ増加する。この場合、C₁~C₆-アルキル基は望ましくは連鎖中に1個または2個、C₁~C₁₂-アルキル基は3個まで、C₁₃~C₂₂-アルキル基は5個までの酸素原子を含有する。これらの基の例は、既にAに置換基として挙げた基である。

【0023】アルキル基Rは3個まで、とくに2個までの置換基を有することができる。置換されたアルキル基の例としては次の基が挙げられる:

50

一望ましくはカルボキシアルキル、たとえばなかんずく

カルボキシメチルおよび2-カルボキシエチルならびにそのほかに3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチルおよび5-カルボキシペンチル；

—C₁~C₄-アルカノイルアルキル、たとえばプロパン-2-オン-1-イル、ブタン-3-オン-1-イル、ブタン-3-オン-2-イルおよび2-エチルペンタン-3-オン-1-イル；

—望ましくはC₁~C₄-アルコキシカルボニルアルキル、たとえばなかなずくエトキシカルボニルメチル、2-(エトキシカルボニル)エチルおよび2-(オクチルオキシカルボニル)エチルならびにそのほかに2-および3-(メトキシカルボニル)プロピルおよび3-(イソプロポキシカルボニル)プロピル；

—C₁~C₄-アルカノイルアミノアルキル、たとえばアセチルアミノメチル、2-(アセチル-アミノ)エチル、2-(プロピオニルアミノ)エチルおよび2-(ブチルアミノ)エチル；

—C₁~C₄-アルコキシカルボニルアミノアルキル、たとえばエトキシカルボニルアミノメチルおよび2-(エトキシカルボニルアミノ)エチル；

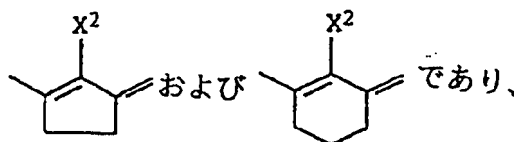
—とくにアクリロイルオキシアルキルおよびメタクリロイルオキシアルキル、たとえば2-アクリロイルオキシエチル、2-メタクリロイルオキシエチル、2-および3-メタクリロイルオキシプロピル、2-および4-メタクリロイルオキシブチル；

—フェニルアルキル、たとえばベンジルおよび1-および2-フェニルエチル；

—望ましくはヒドロキシアルキル、たとえばなかなずく2-ヒドロキシエチルならびにそのほかに2-および3-ヒドロキシプロピル、2-および4-ヒドロキシブチル、5-ヒドロキシペンチル、6-ヒドロキシヘキシル、7-ヒドロキシヘプチルおよび8-ヒドロキシオクチル；

—ハロゲンアルキル、たとえばフルオロー、ジフルオロ-およびトリフルオロメチル、2-フルオロー、1,1-ジフルオロ-および1,1,1-トリフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、5-フルオロペンチル、とくにクロロ-およびトリクロロメチル、2-クロロエ

—CX¹=; —CH=CX¹—CH=;



【0030】X¹は水素、塩素、臭素または上述したC₁~C₆-アルキル基のいずれか1つを表わし、X²は塩素、シアノ、上述したC₁~C₁₂-、望ましくはC₁~C₆-アルコキシまたは類似のC₁~C₁₂-アルキル基、アリールオキシまたはアリールチオ基またはアミノ-またはアンモニオ基を表わす。

【0031】望ましい基Dは—CH=CH—CH=およ

ブチル、4-クロロブチル、6-クロロヘキシルおよびなかなずくプロモメチル、2-プロモメチルおよび4-プロモブチル；

—シアノアルキル、たとえばシアノメチル、2-シアノエチル、3-シアノプロピル、4-シアノブチル、5-シアノペンチルおよび6-シアノヘキシル；

—アミノアルキル、たとえば2-アミノエチル、2-および3-アミノプロピル、2-および4-アミノブチル、5-アミノペンチルおよび6-アミノヘキシル。

【0024】さらに、基Rとしてはシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルならびに殊に、とくに非置換であるが、3個までの置換基、たとえば既に挙げたC₁~C₄-アルキル基およびC₁~C₄-アルコキシ基およびハロゲン、たとえばフッ素、望ましくは塩素および臭素を有していてもよいフェニルが挙げられる。これらの基の置換基の例は、4-メチル-、4-メトキシ-、4-クロロ-および4-プロモフェニルおよび3-メチルシクロペンチル、4-メチル-、4-エチル-および2,3-ジクロロシクロヘキシルである。

【0025】mはたいてい1~10、望ましくは3~6を表わす。

【0026】適当な基—(CH₂)_n-Y⁺(R)₃の例は、(ここでPh=フェニル、Me=メチル、Et=エチルおよびBu=ブチルを表わす)次のものである：—

(CH₂)₄N⁺Et₃、—(CH₂)₃-N⁺Me₃、—(CH₂)₃-N⁺Me₃、—(CH₂)₃-N⁺Bu₃、—(CH₂)₃-N⁺Ph₃、—(CH₂)₃-P⁺Me₃、—(CH₂)₃-N⁺Et₃、—(CH₂)₆-N⁺Et₃、—(CH₂)₁₀-N⁺Et₃、—(CH₂)₃-P⁺Et₃および—(CH₂)₃-P⁺Ph₃。

【0027】基Zとしては、—NR¹—および—O—のほかに、とくに—S—、—(CH₃)₂—および—CH=CHが適当である。R¹の例は上記に記載した基Rであり、この場合同じ望ましいものが望ましい。

【0028】適当な基Dは

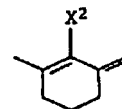
【0029】

【化7】

び

【0032】

【化8】



【0033】であり、ここで X^2 は塩素または殊にアリールオキシまたはアリールチオを表わす。アリールオキシ基およびアリールチオ基 X^2 のうち、 α -および β -ナフチルオキシおよびナフチルチオならびにフェノキシおよびフェニルチオがとくに適当な例として挙げられる。

【0034】この場合、アリール基は5個まで、とくに2個までの置換基を有していてもよい。

【0035】置換基としては次のものが挙げられる：

—アミノ、ハロゲン、たとえば塩素および臭素、ニトロ、シアノ、イソシアナト、イソチオシアナト、ヒドロキシ、カルボキシ、アクリロイルオキシおよびメタクリロイルオキシ；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルキル基、そのC鎖はエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよい；例は環Aの置換基の場合に記載されている；

— $C_2 \sim C_{12}$ —、殊に $C_2 \sim C_6$ —アルケニル基、たとえば1—および2—プロペニル、1—、2—および3—ブテニル、1, 3—ブタジエニル、1—、2—、3—および4—ペンテニル、1, 3—、1, 4—および2, 4—ペンタジエニルおよびビニル；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルコキシ基、そのC鎖は付加的にエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよい；例は上記の基ならびに2—メトキシエトキシ、2—エトキシエトキシ、2—プロポキシエトキシ、2—イソプロポキシエトキシ、2—ブトキシエトキシ、2—および3—メトキシプロポキシ、2—および3—エトキシプロポキシ、2—および3—プロポキシプロポキシ、2—および3—ブトキシプロポキシ、2—および4—メトキシブトキシ、2—および4—エトキシブトキシ、2—および4—プロポキシブトキシ、2—および4—ブトキシブトキシ、3, 6—ジオキサヘプチルオキシ、3, 6—ジオキサオクチルオキシ、4, 8—ジオキサノニルオキシ、3, 7—ジオキサオクチルオキシ、3, 7—ジオキサノニルオキシ、4, 7—ジオキサオクチルオキシ、4, 7—ジオキサノニルオキシ、4, 8—ジオキサデシルオキシ、3, 6, 9—トリオキサデシル

オキシおよび3, 6, 9—トリオキサウンデシルオキシ；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルカノイル基、たとえばホルミル、アセチル、プロピオニルおよびブチリル；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルカノイルオキシ基、たとえばホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシおよびブチリルオキシ；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルコキシカルボニル基、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニルおよびブトキシカルボニル；

— $C_1 \sim C_{12}$ —、殊に $C_1 \sim C_6$ —アルコキシカルボニルオキシ基、たとえばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、プロポキシカルボニルオキシおよびブトキシカルボニルオキシ；

—モノ—および—($C_1 \sim C_{12}$)—、殊に—($C_1 \sim C_6$)—アルキルアミノ基、そのC鎖はエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよくかつヒドロキシによって置換されていてもよい；例は上記に記載した基ならびにモノ—およびジ—(2—ヒドロキシエチル)およびモノ—およびジ—(ヒドロキシエチルオキシエチル)アミノ。

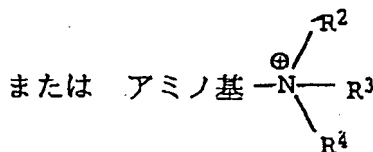
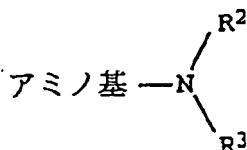
【0036】望ましい置換基は、たとえばアミノ、ニトロ、塩素、イソチオシアナト、ヒドロキシ、カルボキシおよびビニルである。

【0037】殊に望ましいアリールオキシ—およびアリールチオ基Xの例は、フェノキシ、2—、3—および/または4—アミノ—、—ニトロ—、—カルボキシ—、—ヒドロキシ—、およびクロロフェノキシおよび4—ビニルフェノキシならびにフェニルチオ、4—アミノ—およびイソチオシアナトフェニルチオおよび2, 4—ジクロロフェニルチオならびに α -および β -ナフチルチオである。

【0038】さらに、Xは

【0039】

【化9】



【0040】を表わすこともできる。

【0041】適当な基 R^2 、 R^3 または R^4 は、上記に挙げた $C_1 \sim C_{12}$ —、なかんずく $C_1 \sim C_6$ —アルキル基であり、そのC鎖は同様にエーテル官能基中の酸素原子によって中断されていてもよい。さらに、 R^2 、 R^3 または R^4 はアリール、殊にフェニルを表わすこともできる。

【0042】基 R^2 および R^3 ないしは R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異っていてもよく、この場合これら基の1つはそれぞれ水素を表わすこともできる。

【0043】最後に、基 R^2 および R^3 は窒素原子と一緒に飽和または不飽和の、場合により別のヘテロ原子を含有する5員または6員環を形成することができる。この

基Xの例としては、ピリル、ピロリジル、ピラジル、イミダジル、ピラゾリニル、トリアジル、ピペリジル、ピペラジルおよびモルホリニルが挙げられる。

【0044】ヘテロポリ酸アニオンとしては、殊にモリブテン、タングステンおよび／またはバナジウムを基礎とするものが適当である。この場合、望ましい例は次のものである：モリブダート、バナダートおよびウオルフラマトホスフェートおよびモリブダート、バナダートおよびウオルフラマトシリケートならびにこの種の混合アニオン。

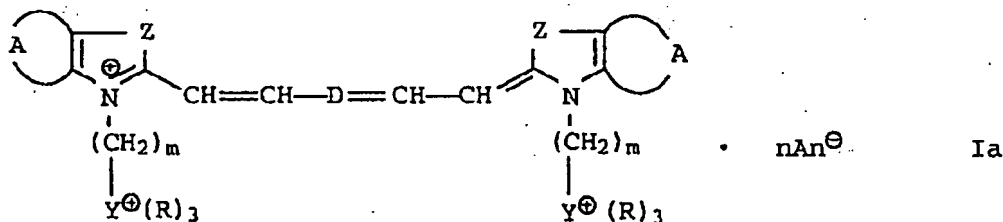
【0045】3価のヘテロポリ酸アニオンの場合、レーキ化された3価カチオンのポリメチン染料に対してはカチオン対アニオンの比1:1が生じ、4価のアニオンの場合には相応に、1、33:1のモル比が生じる。相応

するカチオン対アニオンの比は、レーキ化された4価カチオンのポリメチン染料（Xはこの場合アミノ基に一致）の場合には1:1、33ないしは1:1である。公知のように、これらヘテロポリ酸ないしはその塩の製造は、水溶性リン酸塩および／またはケイ酸塩の存在で、モリブデン酸一、バナジン酸一および／またはタングステン酸のアルカリ塩またはアンモニウム塩の溶液を酸性にすることによって行なうことができる。ヘテロポリ酸は市場でも得られる（たとえばMerck社から、Darmsstadt und Hluka, Neu-Ulm）。

【0046】式I a

【0047】

【化10】



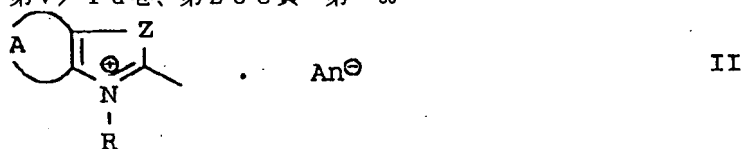
【0048】【式中An-はとくにハロゲン化物、殊に塩化物、なかんずく臭化物ならびに酢酸塩を表わす】で示される未レーキ化3価ないしは4価カチオンのポリメチン染料は、ドイツ国特許出願公開（DE-A）第4621078号およびそこに挙げられた文献（Houben-Weyl, 第4版、第V/1d巻、第268頁～第

273頁（1972年））における記載と類似に製造することができる。

【0049】たとえば式II

【0050】

【化11】

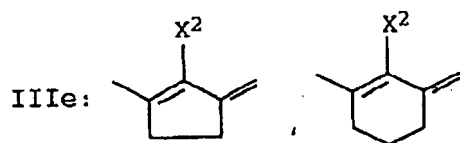


【0051】で示される化合物と、基Dを、次の基

【化12】

【0052】

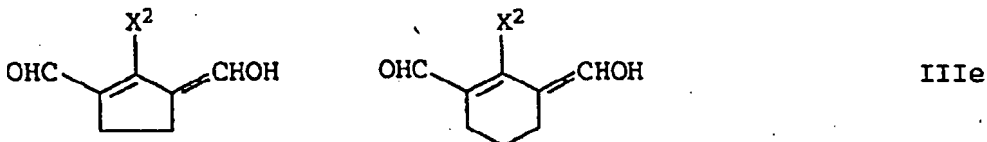
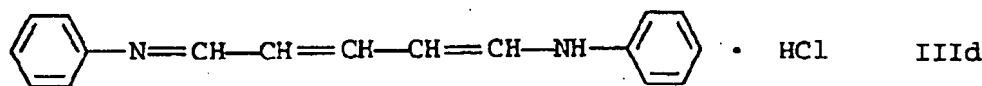
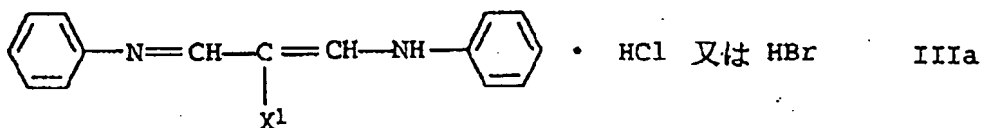
IIIa: $-CX^1=$; IIIb: $-\text{CH}=$; IIIc: $-\text{C}(\text{CH}_3)=$; IIId: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=$;



【0053】の形で含有する式IIIa～IIIe

【化13】

【0054】



【0055】で示される化合物のいずれかとのモル比約2:1での縮合が挙げられる。

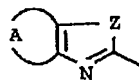
【0056】 X^2 が芳香族基または窒素含有基を表わすポリメチン染料Iaは、とくに、 X^2 がハロゲン、殊に塩素を表わす相応する染料から、塩基の存在で基 X^2 によるハロゲン原子の求核置換によって製造される。この種の反応は、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリイ (Journal of Organic Chemistry) 第57巻、第4578頁~第4580頁(1992年)に、1価カチオンのポリメチンにつき記載されている。この置換は水中で行なうことができるので、ポリメチン染料Iaのレーキ化、つまりそれを顔料形に変えるのは、中間単離なしに直接に生成する反応溶液中で行なうことができる。

【0057】化合物IIと化合物IIIとの縮合は、有利にメタノール、プロパノール、ブタノールおよび氷酢酸、望ましくは無水酢酸およびエタノールのような溶剤中または上記溶剤の混合物中で、ときに触媒としてトリエチルアミン、ピリジン、ピペリジンのような塩基または酢酸ナトリウムの添加下に、40~140℃、殊に80~120℃の温度で実施される。

【0058】この合成の出発物質として必要な第四級塩IIは、たとえばジャーナル・ヘテロサイクリック・ケミストリー (J. Heterocyclic Chemistry) 第22巻、第1727頁~第1734頁(1985年)から公知のように、式IV

【0059】

【化14】



IV

【0060】で示される化合物を式V

$\text{Hal}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}^+(\text{R})_3$

【式中Halは塩素または臭素を表わす】で示される化合物で還元することによって製造することができる。

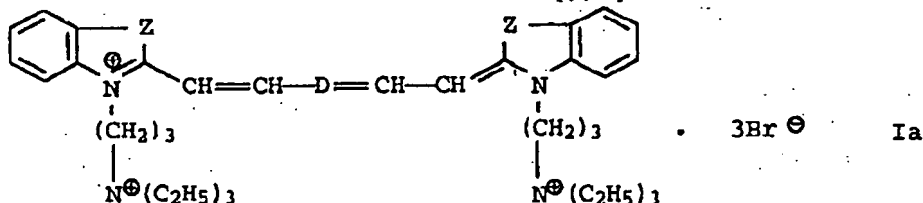
【0061】3価カチオンのポリメチン染料のレーキ化、つまり該染料を顔料に変えるのは、通常の方法に従い、たとえば染料の水溶液に約20~100℃でヘテロポリ酸の塩の水溶液を加え、混合物のpH値を、塩酸または酢酸のような酸の添加によって、たいいてい約0~5、望ましくは0~2に調節し、次いで一般に0.5~5h、選択した温度で後攪拌することによって行なうことができる。こうして沈殿した顔料を引き続き濾取し、洗浄し、乾燥することによって単離することができる。

【0062】本発明によるレーキ化した3価または4価カチオンのポリメチン染料Iは、レーキ化した1価または二価カチオンのポリメチン染料とは異なり、意外にも総じて有利な適用特性によってすぐれている：このものは高い耐光堅牢度ならびに約700~1000nmの波長における近赤外領域における狭幅の強い吸収、同時に可視領域における良好な透明度を有する。さらに、上記のポリメチン染料Iは、たいいてい無定形かつ非常に微細に沈殿し、かつその粒子針入度に基づき適用媒体中に良好に分散しうる。

【0063】従って、本発明によるレーキ顔料Iは、有

利に、プラスチックおよび塗料の着色のような多数の適用に対し、殊に印刷インクならびにインキの製造のために、なかんづくインキ・ジェット法に适当であり、その際レーキ顔料Iはたとえばドイツ国特許出願公開(DE-A)第4115608号に記載されているように、水性またはアルコール性分散液として使用することができる。

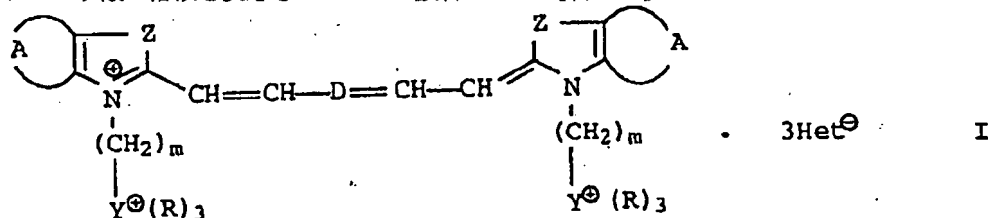
【0064】



染料	Z	D
FI	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	
FII	$-\text{S}-$	
FIII	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$

【0066】を製造する。

【0067】次に、染料FI~FIIIを、次に記載したように、ヘテロポリ酸の溶液と反応させてレーキ顔料



【0069】を得た(例1~4)。

【0070】吸収最大を測定するために、レーキ顔料Iをトルエンおよび慣用の結合剤に分散させ、ポリアセテートからなる透明なシート上にナイフ塗布した。

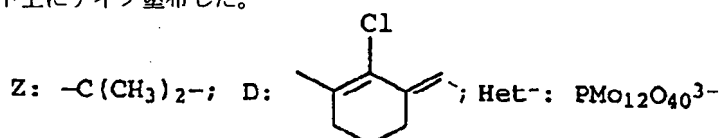
【0068】

【化15】

【0071】例 1

【0072】

【化16】



【0073】水1500ml中の染料FI114gの溶液に、80℃でリンモリブデン酸の0.04モル水溶液(三酸化モリブデン353g、リン酸水素二ナトリウ

ム33gおよび水5200gから製造、18.6重量%の塩酸でpH値1.8に調節)3lを加えた。

【0074】90℃で3時間後攪拌し、引き続き70℃

に冷却した後、生成した沈殿物を濾取し、水で洗浄し、80℃で乾燥した。

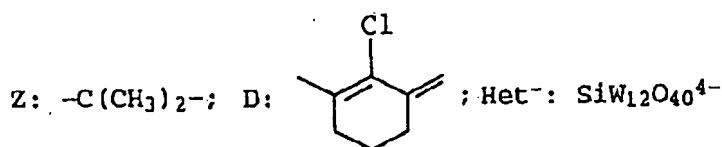
【0075】暗緑色の顔料粉末237gが得られた：

$\lambda_{\max} = 815 \text{ nm}$.

例 2

【0076】

【化17】



【0077】水200 ml中の染料FI 9.8 gの溶液に、70℃で水80 ml中のケイタングステン酸21.6 gの溶液を加えた。

【0078】90℃で1時間後攪拌した後、例1と類似に後処理した。

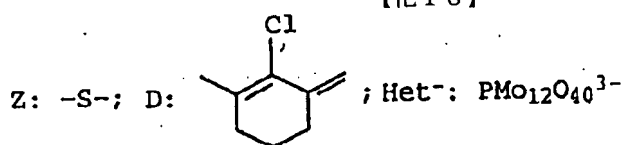
【0079】深緑色の顔料粉末24.5gが得られた：

$\lambda_{\max} = 780 \text{ nm}$.

例 3

【0080】

【化18】



【0081】水100 ml中の染料FII 10 gの溶液に、70℃で水20 ml中のリンモリブデン酸18.2 gの溶液を加えた。

【0082】70℃で2時間後攪拌した後、生成した沈殿物を濾取し、洗浄し、乾燥した。青緑色の顔料粉末15 gが得られた：

$\lambda_{\max} = 850 \text{ nm}$.

例 4

Z: $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; D: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=-$; Het⁻: $\text{pMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

水100 ml中の染料FIII 4.5 gの溶液に、70℃で水30 ml中のリンモリブデン酸9.7 gの溶液を加えた。

【0083】80℃での2時間後攪拌し、50℃に冷却した後、生成した沈殿物を濾取し、洗浄し、乾燥した。

【0084】暗緑色の顔料粉末10 gが得られた：

$\lambda_{\max} = 780 \text{ nm}$.

例 5～9

これらのポリメチン染料は、染料FIから求核塩素置換し、引き続きリンモリブデン酸でレーキ化することによって製造した。

【0085】このため、染料x gを水y lに溶かした。次いで、水C ml中の化合物X-H a gおよび水酸化ナトリウムb gの溶液を加えた。得られた溶液を15 min室温で攪拌した。

【0086】引き続きレーキ化を、70℃でリンモリブデン酸の0.04モル水溶液（三酸化モリブデン353 g、リン酸水素二ナトリウム33 gおよび水5200 gから製造、18.6重量%の塩酸でpH値1.8に調節）d lを加え、引き続きこの温度で1時間後攪拌することによって行なった。

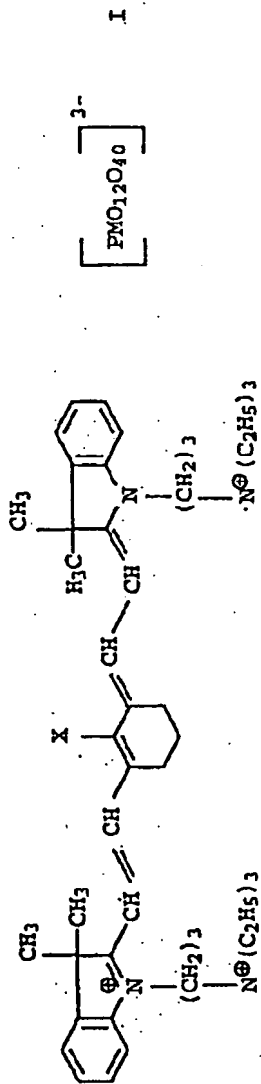
【0087】50℃に冷却した後、沈殿物を濾取し、水で洗浄し、50℃で乾燥した。

【0088】吸収最大の測定は、例1～4と類似に行なった。

【0089】これら実験の詳細ならびにその結果は、次表に記載されている。

【0090】

【表2】



例	X	X g FI	Y l H ₂ O	a g X-H	b g NaOH	c ml H ₂ O	dl P(O) ₃ O ₄ ³⁻ の水溶液	収率 [%]	色	λ _{max} [nm]
5	フェニルチオ	9,8	1	1,1	4	20	2,5	17,3	灰緑	830
6	B-ナフチルチオ	9,8	0,1	1,6	0,4	10	0,25	20,8	緑	835
7	4-アミノフェニルチオ	9,8	0,1	1,25	0,4	10	0,25	20,8	緑	865
8	フェノキシ	9,8	0,1	0,9	0,4	10	0,25	21,8	緑	804
9	4-アミノフェノキシ	9,8	0,1	1,1	0,4	10	0,25	23,6	青緑	823

フロントページの続き

(72)発明者 ベルンハルト アルベルト
ドイツ連邦共和国 マックスドルフ リー
トブルクシュトラッセ 13

(72)発明者 ヘニング ヴィーナント
ドイツ連邦共和国 ノイルスハイム コル
ンシュトラッセ 64アー